

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000171

International filing date: 11 January 2005 (11.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-003478
Filing date: 08 January 2004 (08.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

13.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 月 8 日
Date of Application:

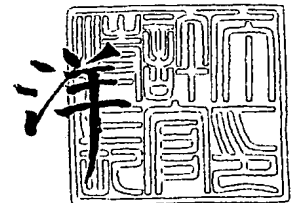
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 0 3 4 7 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 0 3 4 7 8]

出 願 人 伊 藤 耕 三
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 1 3 9 0

【書類名】 特許願
【整理番号】 CAP03022
【提出日】 平成16年 1月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08B 37/16
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都荒川区荒川3丁目21番2号708
 【氏名】 伊藤 耕三
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県柏市旭町2-8-42-103
 【氏名】 木戸脇 匡俊
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市長洲本通1丁目3-20-902
 【氏名】 櫻井 雄三
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都文京区千駄木5-26-10 クレイNZテラス304号
 室
 【氏名】 趙 長明
【特許出願人】
 【識別番号】 500199826
 【住所又は居所】 東京都荒川区荒川3丁目21番2号708
 【氏名又は名称】 伊藤 耕三
【代理人】
 【識別番号】 100103447
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 井波 実
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 112738
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンを少なくとも2分子有し、該少なくとも2分子のポリロタキサンのシクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合してなる架橋ポリロタキサンであって、前記シクロデキストリン分子の水酸基(—OH)の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とする架橋ポリロタキサン。

【請求項2】

前記非イオン性基は—OR基であり、該Rは炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基、炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基である請求項1記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項3】

前記非イオン性基は—O—R'—X基であり、該R'は炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数3～12の環状アルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基から水素が1つ除かれた基、又は炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基から水素が1つ除かれた基であり、XはOH、NH₂、又はSHである請求項1記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項4】

前記架橋ポリロタキサンは、その透過率が400～800nmにおいて80%/mm以上である請求項1～3のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項5】

前記透過率は、温度0～90℃で、400～800nmにおいて80%/mm以上である請求項4記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項6】

前記架橋ポリロタキサンは、温度80℃での弾性率が温度25℃での弾性率の2倍以上である請求項1～5記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項7】

前記非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10～90%、好ましくは20～80%、より好ましくは30～70%が置換される請求項1～6のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項8】

前記シクロデキストリン分子が、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選ばれる請求項1～7のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項9】

前記直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれる請求項1～8のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項10】

前記封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類、置換されていてもよい多核芳香族類、及びステロイド類からなる群から選ばれる請求項1～9のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項11】

前記シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールである請求項1～10のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項12】

前記シクロデキストリン分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にシクロデキストリン分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記シクロデキストリン分子が0.001～0.6の量で直鎖状分子に串刺し状に包接される請求項1～11のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項13】

前記少なくとも2分子のポリロタキサンは、架橋剤により化学結合されている請求項1～12のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項14】

前記架橋剤は、その分子量が2000未満である請求項13記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項15】

前記架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジプロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれる請求項13又14記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項16】

前記少なくとも2分子のポリロタキサンは、各ポリロタキサンの少なくとも1つのシクロデキストリン分子の少なくとも1つのOH基が架橋に参与する請求項1～15のいずれか1項記載の架橋ポリロタキサン。

【請求項17】

架橋ポリロタキサンの調製方法であって、1) シクロデキストリン分子と直鎖状分子とを混合してシクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接する擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；2) 前記CD分子が串刺し状態から脱離しないように、擬ポリロタキサンの両末端を封鎖基で封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び3) 少なくとも2分子のポリロタキサンの各々のシクロデキストリン分子同士を化学結合を介して結合して該少なくとも2分子のポリロタキサンを架橋する架橋工程を有し、且つシクロデキストリン分子のOH基の一部を非イオン性基に置換する置換工程を、A) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程前；B) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程後であって前記2) ポリロタキサン調製工程前；；C) 前記2) ポリロタキサン調製工程後であって前記3) 架橋工程前；及び／又はD) 前記3) 架橋工程後、に設けることを特徴とする架橋ポリロタキサンの調製方法。

【請求項18】

前記置換工程を、前記2) ポリロタキサン調製工程後であって前記3) 架橋工程前に設ける請求項17記載の方法。

【請求項19】

架橋ポリロタキサンを有する材料であって、該架橋ポリロタキサンは、シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンを少なくとも2分子有し、該少なくとも2分子のポリロタキサンのシクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合してなり、前記シクロデキストリン分子の水酸基(—OH)の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とする、上記材料。

【請求項20】

さらに水を有し、前記材料がセルフスタンディングできる強度を有する請求項19記載の材料。

【請求項21】

前記材料は、その透過率が400～800nmにおいて80%/mm以上である請求項19又は20記載の材料。

【請求項 22】

前記透過率は、温度 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ で、 $400 \sim 800 \text{ nm}$ において $80\% / \text{mm t}$ 以上である請求項 19～21 のいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 23】

前記水と前記架橋ポリロタキサンとの重量比（水：架橋ポリロタキサン）が $1 : 99 \sim 99.9 : 0.1$ である請求項 19～22 のいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 24】

前記架橋ポリロタキサンが、前記材料の体積あたり $0.001 \sim 0.99 \text{ g} / \text{cm}^3$ 含有する請求項 19～23 のいずれか 1 項記載の材料。

【請求項 25】

前記材料は、温度 80°C での弾性率が温度 25°C での弾性率の 2 倍以上である請求項 19～24 のいずれか 1 項記載の材料。

【書類名】明細書

【発明の名称】架橋ポリロタキサンを有する化合物及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリロタキサン同士を架橋させた架橋ポリロタキサン及びその製造方法に関する。特に、本発明は、ポリロタキサンに含まれるシクロデキストリンのOH基を非イオン性基に置換した架橋ポリロタキサン及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリロタキサンは、環状分子（回転子：rotator）の開口部が直鎖状分子（軸：axis）によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両末端（直鎖状分子の両末端）に、環状分子が遊離しないように封鎖基を配置して成る。例えば、環状分子として α -シクロデキストリン（以降、シクロデキストリンを単に「CD」と略記する場合がある）、直鎖状分子としてポリエチレングリコール（以降、「PEG」と略記する場合がある）を用いたポリロタキサン（例えば特許文献1を参照のこと）は、種々の特性を有することから、その研究が近年、盛んに行われている。

【0003】

また、特許文献2は、いわゆるスリッピングゲル又はスライディングゲルとしての特性又は粘弾性材料としての特性を有する架橋ポリロタキサンを有する化合物を開示している。特に、特許文献2は、環状分子である α -CD分子に直鎖状分子であるPEGが包接されてなるポリロタキサン同士を化学結合を介して架橋（結合）させた架橋ポリロタキサンを具体的に開示している。

【0004】

しかし、環状分子であるCD分子に直鎖状分子であるPEG等が包接されてなるポリロタキサンは、その直鎖状分子の分子量が1万以上である場合、水を含めたほとんどの溶媒に不溶であり、わずかにジメチルスルホキシド（以下、DMSOと略記）又はアルカリ性水溶液に溶解するのみであった。したがって、架橋ポリロタキサンを調製する際には、ポリロタキサンを上述の溶媒に溶解させた溶液を原料として用いていた。なお、架橋ポリロタキサンを安定的に使用するためには、架橋ポリロタキサンの調製後、調製に用いた溶媒、即ちDMSO又はアルカリ水溶液を、純水又は生理食塩水に置換する必要がある。しかしながら、その際に架橋ポリロタキサンの光学特性が低下するという問題、特に架橋ポリロタキサンの透明性が低下するという問題があった。

【特許文献1】特許第2810264号公報。

【特許文献2】WO 01/83566号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明の目的は、上記問題を解決することにある。

具体的には、本発明の目的は、ポリロタキサンを化学結合を介して架橋させた架橋ポリロタキサンであって、水中又は食塩水中においても優れた光学特性を有する架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する化合物、並びにその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリロタキサンを構成するCD分子の水酸基の少なくとも一部を、非イオン性置換基に置換することにより、複数のCD分子間の水素結合形成が抑制され、これによって架橋ポリロタキサンの光学特性の低下、具体的には架橋ポリロタキサンの透明性の低下を軽減できることを見出した。

【0007】

より具体的には、本発明者らは、以下の発明により、上記課題を解決できることを見出

出証特 2005-3011390

した。

<1> シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンを少なくとも2分子有し、該少なくとも2分子のポリロタキサンのシクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合してなる架橋ポリロタキサンであって、前記シクロデキストリン分子の水酸基($-OH$)の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とする架橋ポリロタキサン。

【0008】

<2> 上記<1>において、非イオン性基は $-OR$ 基であり、該Rは炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基、炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であるのがよい。なお、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの直鎖状アルキル基；イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、1-メチルプロピル、イソアミル、ネオペンチル、1,1-ジメチルプロピル、4-メチルペンチル、2-メチルブチル、2-エチルヘキシルなどの分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンチルなどの環状アルキル基；エチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキセパン、ジオキサン、ジオキソランなどの環状アルキルエーテル基；チラン、チエタン、テトラヒドロチオフェン、チアン、ジチオラン、ジチアンなどの環状アルキルチオエーテル基を挙げることができるがこれらに限定されない。このうち、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルが好ましく、より好ましくはメチル、エチル、プロピルであるのがよい。

【0009】

<3> 上記<1>において、非イオン性基は $-O-R'-X$ 基であり、該R'は炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数3~12の環状アルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基から水素が1つ除かれた基、又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基から水素が1つ除かれた基であり、XはOH、 NH_2 、又はSHであるのがよい。また、R'として、上記<2>のRから水素を1つ取り除いた基を挙げることができるが、これに限定されない。なお、R'はRとは独立に規定される。また、R'として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルから水素を1つ取り除いた基が好ましく、より好ましくはメチル、エチル又はプロピルから水素を1つ取り除いた基であるのがよい。Xとして、OH又は NH_2 が好ましく、より好ましくはOHであるのがよい。

【0010】

<4> 上記<1>~<3>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンは、その透過率が400~800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

<5> 上記<4>において、透過率は、温度0~90℃で、400~800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

<6> 上記<4>又は<5>において、透過率は、温度により可逆的に変化するのがよい。なお、透過率の温度による変化は一般に、高温において透過率が低く、低温において透過率が高い傾向を示す。

<7> 上記<1>~<6>において、架橋ポリロタキサンは、温度80℃での弾性率が温度25℃での弾性率の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上、最も好ましくは10倍以上であるのがよい。なお、弾性率の温度による変化は、可逆変化で

あるのがよい。

<8> 上記<1>~<7>において、架橋ポリロタキサンは、その体積が温度により可逆的に変化し、温度25℃での体積が温度80℃での体積の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは4倍以上、最も好ましくは5倍以上であるのがよい。

<9> 上記<1>~<8>のいずれかにおいて、非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10~90%、好ましくは20~80%、より好ましくは30~70%が置換されるのがよい。

【0011】

<10> 上記<1>~<9>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選ばれるのがよい。

<11> 上記<1>~<10>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。

【0012】

<12> 上記<1>~<11>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

【0013】

<13> 上記<1>~<12>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<14> 上記<1>~<13>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にシクロデキストリン分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記シクロデキストリン分子が0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

【0014】

<15> 上記<1>~<14>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

<16> 上記<15>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

<17> 上記<15>又は<16>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジプロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

【0015】

<18> 上記<1>~<17>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、各ポリロタキサンの少なくとも1つのシクロデキストリン分子の少なくとも1つのOH基が架橋に関与するのがよい。

<19> 上記<1>~<18>のいずれかにおいて、直鎖状分子はその分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

【0016】

<20> 架橋ポリロタキサンの調製方法であって、1) シクロデキストリン分子と直鎖状分子とを混合してシクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接する擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程; 2) 前記CD分子が串刺し状態から脱離しないように、擬ポリロタキサンの両末端を封鎖基で封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程; 及び3) 少なくとも2分子のポリロタキサンの各々のシクロデキストリン分子同士を化学結合を介して結合して該少なくとも2分子のポリロタキサンを架橋する架橋工程を有し、且つシクロデキストリン分子のOH基の一部を非イオン性基に置換する置換工程を、A) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程前; B) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程後であって前記2) ポリロタキサン調製工程前; ; C) 前記2) ポリロタキサン調製工程後であって前記3) 架橋工程前; 及び/又はD) 前記3) 架橋工程後、に設けることを特徴とする架橋ポリロタキサンの調製方法。

【0017】

<21> 上記<20>において、置換工程を、2) ポリロタキサン調製工程後であって3) 架橋工程前に設けるのがよい。

【0018】

<22> 上記<20>又は<21>において、非イオン性基は-O-R基であり、該Rは炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基、炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であるのがよい。なお、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの直鎖状アルキル基; イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、1-メチルプロピル、イソアミル、ネオペンチル、1,1-ジメチルプロピル、4-メチルペンチル、2-メチルブチル、2-エチルヘキシルなどの分岐鎖状アルキル基; シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンチルなどの環状アルキル基; エチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキセパン、ジオキサン、ジオキソランなどの環状アルキルエーテル基; チイラン、チエタン、テトラヒドロチオフェン、チアン、ジチオラン、ジチアンなどの環状アルキルチオエーテル基を挙げることができるがこれらに限定されない。このうち、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルが好ましく、より好ましくはメチル、エチル、プロピルであるのがよい。

【0019】

<23> 上記<20>又は<21>において、非イオン性基は-O-R'-X基であり、該R'は炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数3~12の環状アルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基から水素が1つ除かれた基、又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基から水素が1つ除かれた基であり、XはOH、NH₂、又はSHであるのがよい。また、R'として、上記<2>のRから水素を1つ取り除いた基を挙げることができるが、これに限定されない。なお、R'はRとは独立に規定される。また、R'として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルから水素を1つ取り除いた基が好ましく、より好ましくはメチル、エチル又はプロピルから水素を1つ取り除いた基であるのがよい。Xとして、OH又はNH₂が好ましく、より好ましくはOHであるのがよい。

【0020】

<24> 上記<20>~<23>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンの透過率が400~800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

<25> 上記<20>~<24>のいずれかにおいて、透過率は、温度0~90℃で

出証特2005-3011390

、400～800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

<26> 上記<24>又は<25>において、透過率は、温度により可逆的に変化するのがよい。なお、透過率の温度による変化は一般に、高温において透過率が低く、低温において透過率が高い傾向を示す。

【0021】

<27> 上記<20>～<26>において、架橋ポリロタキサンは、温度80℃での弾性率が温度25℃での弾性率の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上、最も好ましくは10倍以上であるのがよい。なお、弾性率の温度による変化は、可逆変化であるのがよい。

<28> 上記<20>～<27>において、架橋ポリロタキサンは、その体積が温度により可逆的に変化し、温度25℃での体積が温度80℃での体積の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは4倍以上、最も好ましくは5倍以上であるのがよい。

<29> 上記<20>～<28>のいずれかにおいて、非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10～90%、好ましくは20～80%、より好ましくは30～70%が置換されるのがよい。

【0022】

<30> 上記<20>～<29>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選ばれるのがよい。

<31> 上記<20>～<30>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。

【0023】

<32> 上記<20>～<31>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

<33> 上記<20>～<32>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリンであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

【0024】

<34> 上記<20>～<33>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にシクロデキストリン分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記シクロデキストリン分子が0.001～0.6、好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

<35> 上記<20>～<34>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

【0025】

<36> 上記<35>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

<37> 上記<35>又は<36>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジプロモベンゼン、グルタ

ールアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

【0026】

<38> 上記<20>~<37>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、各ポリロタキサンの少なくとも1つのシクロデキストリン分子の少なくとも1つのOH基が架橋に関与するのがよい。

<39> 上記<20>~<38>のいずれかにおいて、直鎖状分子はその分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

【0027】

<40> シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンであって、前記シクロデキストリン分子の水酸基(-OH)の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とするポリロタキサン。

<41> 上記<40>において、ポリロタキサンは、水、水系溶媒及び有機溶媒、並びにこれらの混合溶媒に可溶であるのがよい。

【0028】

<42> 上記<40>又は<41>において、非イオン性基は-OR基であり、該Rは炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基、炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であるのがよい。

【0029】

<43> 上記<40>又は<41>において、非イオン性基は-O-R'-X基であり、該R'は炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数3~12の環状アルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基から水素が1つ除かれた基、又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基から水素が1つ除かれた基であり、XはOH、NH₂、又はSHであるのがよい。

【0030】

<44> 上記<40>~<43>のいずれかにおいて、非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10~90%、好ましくは20~80%、より好ましくは30~70%が置換されるのがよい。

<45> 上記<40>~<43>のいずれかにおいて、非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10%~100%、好ましくは20~100%、より好ましくは30~100%が置換されるのがよい。

【0031】

<46> 上記<40>~<45>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選ばれるのがよい。

<47> 上記<40>~<46>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。

【0032】

<48> 上記<40>~<47>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類(置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができる

がこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、置換されていてもよい多核芳香族類(置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。)、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

<49> 上記<40>~<48>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

【0033】

<50> 上記<40>~<49>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にシクロデキストリン分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記シクロデキストリン分子が0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

<51> 上記<40>~<50>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

【0034】

<52> 架橋ポリロタキサンを有する材料であって、該架橋ポリロタキサンは、シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンを少なくとも2分子有し、該少なくとも2分子のポリロタキサンのシクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合してなり、前記シクロデキストリン分子の水酸基($-OH$)の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とする、上記材料。

【0035】

<53> 上記<52>において、材料がさらに水を有するのがよい。

<54> 上記<52>において、材料がさらに水を有し、材料がセルフスタンディングできる強度を有するのがよい。

<55> 上記<52>~<54>のいずれかにおいて、材料は、その透過率が400~800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

<56> 上記<52>~<55>のいずれかにおいて、透過率は、温度0~90℃で、400~800nmにおいて80%/mm以上、好ましくは90%/mm以上、より好ましくは95%/mm以上であるのがよい。

【0036】

<57> 上記<53>~<56>のいずれかにおいて、水と架橋ポリロタキサンとの重量比(水:架橋ポリロタキサン)が1:99~99.9:0.1、好ましくは5:95~99.9:0.1、より好ましくは10:90~99.9:0.1であるのがよい。

<58> 上記<52>~<57>のいずれかにおいて、架橋ポリロタキサンが、材料の体積あたり0.001~0.99g/cm³、好ましくは0.001~0.95g/cm³、より好ましくは0.001~0.90g/cm³含有するのがよい。

<59> 上記<52>~<58>のいずれかにおいて、透過率は、温度により可逆的に変化するのがよい。なお、透過率の温度による変化は一般に、高温において透過率が低く、低温において透過率が高い傾向を示す。

【0037】

<60> 上記<52>~<59>において、材料は、温度80℃での弾性率が温度25℃での弾性率の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上、最も好ましくは10倍以上であるのがよい。なお、弾性率の温度による変化は、可逆変化であるのがよい。

<61> 上記<52>~<60>において、材料は、その体積が温度により可逆的に

変化し、温度25℃での体積が温度80℃での体積の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは4倍以上、最も好ましくは5倍以上であるのがよい。

【0038】

<62> 上記<52>~<61>のいずれかにおいて、非イオン性基は-O-R基であり、該Rは炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3~12の環状アルキル基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基、炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基であるのがよい。

【0039】

<63> 上記<52>~<61>のいずれかにおいて、非イオン性基は-O-R'-X基であり、該R'は炭素数1~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2~12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数3~12の環状アルキル基から水素が1つ除かれた基、炭素数2~12の環状アルキルエーテル基から水素が1つ除かれた基、又は炭素数2~12の環状アルキルチオエーテル基から水素が1つ除かれた基であり、XはOH、NH₂、又はSHであるのがよい。

【0040】

<64> 上記<52>~<63>のいずれかにおいて、非イオン性基は、全シクロデキストリン分子の全水酸基のうちの10~90%、好ましくは20~80%、より好ましくは30~70%が置換されるのがよい。

<65> 上記<52>~<64>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン及び γ -シクロデキストリンからなる群から選ばれるのがよい。

【0041】

<66> 上記<52>~<65>のいずれかにおいて、直鎖状分子が、ポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、及びポリプロピレンからなる群から選ばれるのがよい。

<67> 上記<52>~<66>のいずれかにおいて、封鎖基が、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、ピレン類、置換ベンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類からなる群から選ばれるのがよい。なお、ジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのが好ましく、より好ましくはアダマンタン基類又はトリチル基類であるのがよい。

【0042】

<68> 上記<52>~<67>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が α -シクロデキストリンであり、前記直鎖状分子がポリエチレングリコールであるのがよい。

<69> 上記<52>~<68>のいずれかにおいて、シクロデキストリン分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にシクロデキストリン分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記シクロデキストリン分子が0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されるのがよい。

【0043】

<70> 上記<52>~<69>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、架橋剤により化学結合されているのがよい。

<71> 上記<70>において、架橋剤は、その分子量が2000未満、好ましくは1000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

【0044】

<72> 上記<70>又は<71>において、架橋剤は、塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エピクロロヒドリン、ジプロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアネートトリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれるのがよい。

【0045】

<73> 上記<52>～<72>のいずれかにおいて、少なくとも2分子のポリロタキサンは、各ポリロタキサンの少なくとも1つのシクロデキストリン分子の少なくとも1つのOH基が架橋に関与する請求項42～59のいずれか1項記載の材料。

<74> 上記<44>～<73>のいずれかにおいて、直鎖状分子は、その分子量が1万以上、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。

【発明の効果】

【0046】

本発明により、ポリロタキサンを化学結合を介して架橋させた架橋ポリロタキサンであって、水中又は食塩水中においても優れた光学特性を有する架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する化合物、並びにその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、ポリロタキサン分子を構成するシクロデキストリンの水酸基の一部を、非イオン性基に置換したポリロタキサン及び2以上のポリロタキサンを化学結合を介して架橋させてなる架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する材料を提供する。なお、架橋ポリロタキサンを有する材料は、該架橋ポリロタキサン以外に水を有することができる。また、材料の特性を阻害しない限り、水以外に種々の成分を含有することができる。

本発明は、CDの水酸基が水素結合を形成することにより生じる問題、即ち架橋ポリロタキサンの透明性及び収縮の問題を、該水酸基の一部を非イオン性基に置換することによって、解決できる。

【0048】

本発明の新規な架橋ポリロタキサンを、従来の架橋ポリロタキサンと対比しながら、図を参照しつつ具体的に説明する。図1は、従来の架橋ポリロタキサンの模式図である。

従来の架橋ポリロタキサン101は、CD分子103が直鎖状分子105により串刺し状に包接され、CD分子103が串刺し状態から脱離しないように該直鎖状分子105の両末端105a及び105bを嵩高い封鎖基107a及び107bで封鎖してなるポリロタキサン分子109を有してなる。従来の架橋ポリロタキサン101は、該ポリロタキサン分子109を2以上有し、CD分子103同士を化学結合を介して架橋（結合）させてなる。従来の架橋ポリロタキサン101は、CD分子103間で水素結合が形成され、これにより、CD分子103がポリロタキサン分子109内で凝集する。この凝集は、架橋（結合）するCD分子を介して他のポリロタキサン分子にも生じ、架橋ポリロタキサン101全体が凝集する挙動となる。この凝集挙動は、架橋ポリロタキサンの環境、例えば溶媒が、水又は食塩水などの親水性溶媒である場合に、特に顕著に観察される。

【0049】

図2は、本発明の架橋ポリロタキサン1の模式図である。ポリロタキサン分子9を構成するCD分子3の水酸基11の一部を非イオン性基13に置換することにより、CD分子3相互間の水素結合形成が抑制され、同一のポリロタキサン分子9内のCD分子の凝集を防止することができる。また、異なるポリロタキサンに属するCD分子の凝集も防止することができ、架橋ポリロタキサン全体が凝集する挙動を防止することができる。このため

、本発明の架橋ポリロタキサンは、水又は食塩水中などの親水性溶媒中においてもCD分子の凝集及び／又はポリロタキサン分子の凝集が抑制された結果、光学特性の低下がほとんどないか又は軽減された、即ち透明性を有する架橋ポリロタキサンを得ることができる。

【0050】

なお、複数のポリロタキサンが架橋する場合、複数のポリロタキサンがすべて同じ非イオン性基で置換されていてもよい。また、複数のポリロタキサンのうち一部が非イオン性基Aで置換され、その他が非イオン性基B（BはAとは異なる）で置換されていてもよい。さらに、複数種の非イオン性基で置換された複数種のポリロタキサンが物理架橋してもよい。複数種の非イオン性基で置換された複数種のポリロタキサンを用いることにより、架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンの有する材料の種々の特性、例えば透過率、弾性率、膨潤性を含めた体積変化などを制御することができる。

【0051】

本発明の架橋ポリロタキサンにおいて、CD分子の水酸基を置換する非イオン性基は、CD間の水素結合による凝集を阻害する基であることを要する。具体的には、非イオン性基は、 $-OR$ 基であるのがよい。ここで、Rは、炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、少なくとも1個のエーテル基を含む炭素数2～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、炭素数3～12の環状アルキル基、炭素数2～12の環状アルキルエーテル基、炭素数2～12の環状アルキルチオエーテル基であるのがよい。なお、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの直鎖状アルキル基；イソプロピル、イソブチル、tert-ブチル、1-メチルプロピル、イソアミル、ネオペンチル、1,1-ジメチルプロピル、4-メチルペンチル、2-メチルブチル、2-エチルヘキシルなどの分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、アダマンチルなどの環状アルキル基；エチレンオキシド、オキセタン、シクロオクチル、アダマンチルなどの環状アルキル基；エチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オキセパン、ジオキサン、ジオキソランなどの環状アルキルエーテル基；チイラン、チエタン、テトラヒドロチオフエン、チアン、ジチオラン、ジチアンなどの環状アルキルチオエーテル基を挙げることができるがこれらに限定されない。このうち、Rとして、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルが好ましく、より好ましくはメチル、エチル、プロピルであるのがよい。

【0052】

また、非イオン性基は、 $-O-R'-X$ 基であるのがよい。ここで、R'は上記Rから水素が1つ除かれた基であり、XはOH、NH₂、又はSHであるのがよい。なお、R'はRとは独立に規定される。また、R'として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルから水素を1つ取り除いた基が好ましく、より好ましくはメチル、エチル又はプロピルから水素を1つ取り除いた基であるのがよい。Xとして、OH又はNH₂が好ましく、より好ましくはOHであるのがよい。

【0053】

非イオン性基は、架橋ポリロタキサンに含まれる全CD分子の全水酸基のうちの10%～90%、好ましくは20～80%、より好ましくは30～70%が置換されるのがよい。上記範囲であれば、CD分子間の水素結合を抑制する効果を奏することができる。また、上記範囲であれば、CD分子の水酸基を介してのポリロタキサン分子同士の架橋点を十分に設けることができ、得られる架橋ポリロタキサンが所望の力学特性を保持することができる。

【0054】

本発明の架橋ポリロタキサン又は該架橋ポリロタキサンを有する材料は、セルフスタンディングであるのがよい。ここで、「セルフスタンディング」とは、一定の負荷を加えてもその形態を保持することができる性質のことをいう。例えば、本願における「セルフスタンディング」の性質を有するものとして、紙、布なども含まれる。

なお、本発明の架橋ポリロタキサンを有する材料は、該架橋ポリロタキサンの他に、水

を含有するのがよい。水と架橋ポリロタキサンとの重量比（水：架橋ポリロタキサン）は、1：99～99.9：0.1、好ましくは5：95～99.9：0.1、より好ましくは10：90～99.9：0.1であるのがよい。

【0055】

なお、本発明の架橋ポリロタキサン又は材料は、水を含むことにより膨潤する。膨潤時又は膨潤前の架橋ポリロタキサン濃度、即ち、材料の単位体積あたりのポリロタキサンの量は、0.001～0.99 g/cm³、好ましくは0.001～0.95 g/cm³、より好ましくは0.001～0.90 g/cm³であるのがよい。この範囲において、後述の透過率、弾性率を提供することができる。

【0056】

本発明の架橋ポリロタキサン又は該架橋ポリロタキサンを有する材料は、その透過率が次の範囲であるのがよい。即ち、透過率が400～800 nmにおいて、80%/mm t以上、好ましくは90%/mm t以上、より好ましくは95%/mm t以上であるのがよい。なお、「mm t」とは、透過率を測定する場合の試料の厚さ（t）を1 mmに標準化したことを示している。

本発明の架橋ポリロタキサン又は材料は、透過率が温度によって変化し得る。透過率は、温度0～90℃において、上述の特性、即ち400～800 nmにおいて、80%/mm t以上、好ましくは90%/mm t以上、より好ましくは95%/mm t以上を有するのがよい。

なお、本発明の架橋ポリロタキサン又は材料は、その透過率が、温度により可逆的に変化する。なお、透過率の温度による変化は一般に、高温において透過率が低く、低温において透過率が高くなる傾向を示す。

【0057】

本発明の架橋ポリロタキサン又は材料は、上述の温度による体積変化又は温度による透過率変化の他に、弾性率も温度により可逆変化する。

具体的には、本発明の架橋ポリロタキサン又は材料は、温度80℃での弾性率が温度25℃での弾性率の2倍以上、好ましくは3倍以上、より好ましくは5倍以上、最も好ましくは10倍以上の変化を示す。

【0058】

本発明の架橋ポリロタキサンは、それを構成するCD分子が α -CD、 β -CD、及び γ -CDの群から選ばれることが好ましく、特に α -CDであることが好ましい。

【0059】

本発明の架橋ポリロタキサンにおいて、直鎖状分子がポリエチレングリコール、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選ばれることが好ましく、特にポリエチレングリコールであることが好ましい。

【0060】

直鎖状分子の分子量は1万以上であるのがよく、好ましくは2万以上、より好ましくは3.5万以上であるのがよい。分子量が上記以外の範囲、特に分子量が低いと、シクロデキストリン分子が直鎖状分子上を相対的に移動するスライディングモード機能を十分に発揮することができず、得られた架橋ポリロタキサンの伸張率及び破壊強度などの力学特性が不十分となる傾向が生じる。なお、直鎖状分子の分子量の上限は、特に限定されるものではなく、少なくとも分子量10万の直鎖状分子を用いた架橋ポリロタキサンは、本発明において好ましく使用することができる。

【0061】

本発明の架橋ポリロタキサンは、その嵩高い封鎖基がジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類、及びピレン類からなる群から選ばれるのがよく、特にアダマンタン基類又はトリチル基類であるのが好ましい。

また、その他の嵩高い封鎖基を用いることができる。例えば、クレゾールなどの置換ベ

ンゼン類（置換基として、アルキル、アルキルオキシ、ヒドロキシ、ハロゲン、シアノ、スルホニル、カルボキシル、アミノ、フェニルなどを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、例えばアントラセンなどの置換されていてもよい多核芳香族類（置換基として、上記と同じものを挙げることができるがこれらに限定されない。置換基は1つ又は複数存在してもよい。）、及びステロイド類を挙げることができる。

【0062】

本発明の架橋ポリロタキサンにおけるCD分子と直鎖状分子の組合せとしては、CD分子が α -CDであり、直鎖状分子がポリエチレングリコールであることが特に好ましい。

【0063】

本発明の架橋ポリロタキサンにおいて、CD分子が直鎖状分子により串刺し状に包接される際にCD分子が最大限に包接される量を1とした場合、前記CD分子が0.001~0.6、好ましくは0.01~0.5、より好ましくは0.05~0.4の量で直鎖状分子に串刺し状に包接されていることが好ましい。CD分子の包接量の値が小さすぎると、2以上のポリロタキサン分子を化学結合で架橋（結合）させることが難しくなる傾向が生じる。また、この場合、得られる架橋ポリロタキサンの架橋密度が低いために十分な力学特性を有しない傾向が生じる。一方、CD分子の包接量の値が大きすぎると、即ちCD分子が直鎖状分子に緻密に充填されると、CD分子が直鎖状分子上を相対的に移動するスライディングモード機能を十分に発揮することができず、得られた架橋ポリロタキサンの伸張率及び破壊強度などの力学特性が不十分である傾向が生じる。

【0064】

本発明の架橋ポリロタキサンにおいて、少なくとも2つのポリロタキサン分子が架橋剤により化学結合されていることが好ましい。架橋剤は、その分子量が2,000未満、好ましくは1,000未満、より好ましくは600未満、最も好ましくは400未満であるのがよい。

【0065】

架橋剤は、少なくとも2つのポリロタキサン分子を架橋するものであれば、特に限定されないが、例えば塩化シアヌル、トリメソイルクロリド、テレフタロイルクロリド、エビクロロヒドリン、ジブロモベンゼン、グルタルアルデヒド、フェニレンジイソシアネート、ジイソシアン酸トリレイン、ジビニルスルホン、1,1'-カルボニルジイミダゾール、及びアルコキシシラン類からなる群から選ばれることが好ましい。特に、塩化シアヌル、エビクロロヒドリン、ジビニルスルホン、又は1,1'-カルボニルジイミダゾールが好ましい。

【0066】

本発明の架橋ポリロタキサンは、例えば次のように調製することができる。即ち、1) CD分子と直鎖状分子とを混合してシクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接する擬ポリロタキサンを調製する擬ポリロタキサン調製工程；2) 前記CD分子が串刺し状態から脱離しないように、擬ポリロタキサンの両末端を封鎖基で封鎖してポリロタキサンを調製するポリロタキサン調製工程；及び3) 少なくとも2分子のポリロタキサンの各々のシクロデキストリン分子同士を化学結合を介して結合して該少なくとも2分子のポリロタキサンを架橋する架橋工程を有し、且つシクロデキストリン分子のOH基の一部を非イオン性基に置換する置換工程を、A) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程前；B) 前記1) 擬ポリロタキサン調製工程後であって前記2) ポリロタキサン調製工程前；C) 前記2) ポリロタキサン調製工程後であって前記3) 架橋工程前；及び／又はD) 前記3) 架橋工程後；に設ける方法により、本発明の架橋ポリロタキサン又は該架橋ポリロタキサンを有する化合物を調製することができる。

シクロデキストリン分子のOH基の一部を非イオン性基に置換する置換工程は、上記A)~D)のいずれかの時期において設けるか、又はA)~D)の2以上の時期に設けることもできる。

なお、上記調製方法において、用いるCD分子、直鎖状分子、封鎖基等は、上記したも

のを用いることができる。

【0067】

特に、上記方法において、置換工程を、前記2) ポリロタキサン調製工程後であって前記3) 架橋工程前に設けるのがよい。

置換工程において用いられる条件は、置換する非イオン性基に依存するが、特に限定されず、種々の反応方法、反応条件を用いることができる。例えば、非イオン性基として上記-OH基を用いる場合、即ちエーテル結合を生成させる手法として次のものを挙げることができる。一般には、ジメチルスルホキシドやジメチルホルムアミド等の極性溶媒中で適当な塩基を触媒としてハロゲン化物と共存させる手法が用いられる。塩基としてナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム・t-ブトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、酸化銀、水酸化バリウム、酸化バリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ又はアルカリ土類金属塩を用いることができる。また、p-トルエンスルホニル基やメタンスルホニル基等の脱離基を導入後、適当なアルコールと置換する手法も挙げることができる。

【0068】

以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0069】

<擬ポリロタキサンの調製>

α -シクロデキストリン (α -CDと略記) 3.0 g 及び両末端にアミノ基を有するPEG (分子量約2万) 12 g (PEG-BAと略記) をそれぞれ80℃の水40 ml に溶解した後、攪拌混合し、5℃で16時間冷蔵し、擬ポリロタキサンを調製した。その後、凍結乾燥処理を行って、水分を除去した。

【0070】

<ポリロタキサンの調製>

上記で得られた擬ポリロタキサンに、ジイソプロピルエチルアミン2.2 ml、アダマンタン酢酸2.5 g、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール1.8 g およびベンゾトリアゾール-1-イルオキシトリス (ジメチルアミノ) ホスホニウムヘキサフルオロホスフェート (BOP試薬) 5.3 g の乾燥ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液88 ml を加え、アルゴン封入下、5℃で反応させた。24時間後、混合物にメタノール50 ml を加え、遠心分離を行った。さらにメタノール:DMF=50 ml:50 ml の混合溶媒で2回、メタノール100 ml で2回の洗浄、遠心分離操作を行った後、真空乾燥した。得られた固体をDMSO 50 ml に溶解し、水500 ml に滴下して沈殿を生じせしめ、遠心分離を行い、上澄みを除去した。さらに、水200 ml、メタノール200 ml で洗浄、遠心分離後、真空乾燥し、両末端をアダマンタン基で封鎖したポリロタキサン4.5 g を得た。

【0071】

<ポリロタキサン中の α -CD量>

NMR測定により、上記ポリロタキサン中には約58個の α -CDが包接されていることをその結果として得た。一方、用いたPEGに α -CDを密に詰めた場合、最大包接量は230個であることが計算で求めることができる。この計算値と、NMRの測定値から、本実施例で用いたポリロタキサンの α -CDの量は、最大包接量の0.25であることがわかった。

【0072】

< α -CDのオキシメチル化>

上記で得られたポリロタキサン1.0 g を10 ml の脱水DMSOに溶解し、ナトリウムメトキシド (28%メタノール溶液) 1.7 g (ポリロタキサン中の α -CD分子の水酸基18等量に対して12等量に相当) を加えた。メタノールを減圧留置しながら、懸濁

液を5時間攪拌した。ヨウ化メチル1.2gを加え、19時間攪拌後、反応溶液を精製水で100mlに希釈し、溶液を透析チューブ(分画分子量12000)にて48時間、水道水の流水下で透析した。さらに500mlの精製水中で3時間の透析を2回行い、凍結乾燥し、 α -CDのOH基の一部がOCH₃基に置換されたメチル化ポリロタキサンを得た。収量は0.97gであった。

¹H-NMR、(DMSO-d₆、300MHz) δ (ppm) 3.0-4.0 (m、18H)、4.43 (br、1H)、4.75 (br、m、1H)、4.97 (s、1H)、5.4-5.8 (br、0.5H)。

【0073】

また、出発原料であるポリロタキサンがDMSOのみに溶解し、水溶性がなかったのに対して、 α -CDを化学修飾した上記のメチル化ポリロタキサンはDMSOのみならず、水にも可溶であった。このことは、ポリロタキサンの α -CD間の水素結合が上記化学修飾によって抑制されたことを示唆している。

【0074】

<メチル化ポリロタキサンの架橋>

上記メチル化ポリロタキサン450mgをジメチルスルホキシド(DMSO)3mlに溶解した。この溶液にCDI36mgを添加し、50℃で48時間反応させて、架橋メチル化ポリロタキサンを得た。この架橋メチル化ポリロタキサンを水中に入れ水置換し、ハイドロゲルを得た。得られたゲルに体積の収縮あるいは透明性の低下は生じなかった。

【0075】

<架橋メチル化ポリロタキサンの透明性の評価>

上記架橋メチル化ポリロタキサンをスライド硝子に挟み、厚みを2mmに調整し、透過率測定を行った結果を図3に実線で示す。図3から、架橋メチル化ポリロタキサンは、400nmから800nmまでの可視光線領域で高い透過率を有することがわかる。

【0076】

(比較例1)

比較例1は、実施例1において< α -CDのオキシメチル化>を行わない未修飾ポリロタキサンを用いて、実施例1と同様の条件で架橋ポリロタキサンを調製した。その後、実施例1と同様に、DMSO中で調製した架橋ポリロタキサンを水に移し水置換を行おうとしたところ、架橋ポリロタキサンが収縮し、同時に透明状態から白濁状態に変化した。

比較例1の白濁した架橋ポリロタキサンを、実施例1と同様に光学特性を測定した。その結果を図3に示す(比較例1:点線)。図3から分かるように、実施例1の架橋ポリロタキサンに比較して、透明性が劣っていることが確認される。

【実施例2】

【0077】

< α -CDのオキシメチル化>

実施例1と同様に調製したポリロタキサン1.0gを脱水DMSO20mlに溶解し、ナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液)0.8gを加えた。このナトリウムメトキシドの量は、ポリロタキサン中の α -CD分子の水酸基18等量に対して6等量に相当する。メタノールを減圧留去しながら、3時間攪拌した。上記ナトリウムメトキシドと等量のヨウ化メチルを加えて、12時間攪拌後、反応溶液を精製水で100mlに希釈し、溶液を透析チューブ(分画分子量12000)にて48時間、水道水流水下で透析した。さらに500mlの精製水中で3時間の透析を2回行った。凍結乾燥を行い、得られた生成物の収量は0.96gであった。

¹H-NMR、(DMSO-d₆、300MHz) δ (ppm) 3.0-4.0 (m、21H)、4.45 (br、1.3H)、4.78 (br、m、1.5H)、4.99 (s、1H)、5.4-5.8 (br、1.1H)。

【0078】

<メチル化ポリロタキサンの架橋>

上記で得たメチル化ポリロタキサン200mgを0.01NのNaOH水溶液2mlに

出証特2005-3011390

溶解し、ジビニルスルホン20mgを加えた。5℃で48時間ゲル化を行った後、純水中で水置換し、ハイドロゲルを得た。純水に置換した後も、ゲルの収縮あるいは透明性の低下は認められなかった。実施例1と同様に、透過率の測定を行ったところ、図4に示す通り、実施例1よりも高い透過率を示すことがわかった。

【実施例3】

【0079】

<PEGのTEMPO酸化によるPEG-カルボン酸の調製>

PEG (分子量3.5万) 10g、TEMPO (2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル) 100mg、及び臭化ナトリウム1gを水100mlに溶解した。得られた溶液に市販の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 (有効塩素濃度約5%) 5mlを添加し、室温で攪拌しながら反応させた。反応が進行すると添加直後から系のpHは急激に減少するが、なるべくpH:10~11を保つように1N NaOHを添加して調製した。pHの低下は概ね3分以内に見られなくなったが、さらに10分間攪拌した。エタノールを最大5mlまでの範囲で添加して反応を終了させた。塩化メチレン50mlでの抽出を3回繰返して無機塩以外の成分を抽出した後、エバポレータで塩化メチレンを留去した。温エタノール250mlに溶解させた後、-4℃の冷凍庫に一晚おいてPEG-カルボン酸、即ちPEGの両末端をカルボン酸(-COOH)に置換したものを、析出させた。析出したPEG-カルボン酸を遠心分離で回収した。この温エタノール溶解-析出-遠心分離のサイクルを数回繰返し、最後に真空乾燥で乾燥させてPEG-カルボン酸を得た。収率95%以上。カルボキシル化率95%以上。

【0080】

<PEG-カルボン酸と α -CDとを用いた包接錯体の調製>

上記で調製したPEG-カルボン酸3g及び α -CD12gをそれぞれ別々に用意した70℃の温水50mlに溶解させた後、両者を混合し、その後、冷蔵庫(4℃)中で一晚静置した。クリーム状に析出した包接錯体を凍結乾燥し回収した。収率90%以上(収量約14g)。

【0081】

<アダマンタンアミンとBOP試薬反応系を用いた包接錯体の封鎖>

室温でジメチルホルムアミド(DMF)50mlにアダマンタンアミン0.13gを溶解し、上記で得られた包接錯体14gに添加した後、速やかによく振り混ぜた。続いて、BOP試薬(ベンゾトリアゾール-1-イル-オキシ-トリス(ジメチルアミノ)ホスホニウム・ヘキサフルオロフォスフェート)0.38gをDMF25mlに溶解したものに添加し、同様によく振り混ぜた。さらに、ジイソプロピルエチルアミン0.14mlをDMF25mlに溶解したものに添加し、同様によく振り混ぜた。得られた混合物を冷蔵庫中で一晚静置した。その後、DMF/メタノール=1:1混合溶液100mlを加えてよく混ぜ、遠心分離して上澄みを捨てた。このDMF/メタノール混合溶液による洗浄を2回繰返した後、さらにメタノール100mlを用いた洗浄を同様の遠心分離により2回繰返した。得られた沈澱を真空乾燥した後、ジメチルスルホキシド(DMSO)50mlに溶解し、得られた透明な溶液を水700ml中に滴下してポリロタキサンを析出させた。析出したポリロタキサンを遠心分離で回収し、真空乾燥又は凍結乾燥させた。このDMSO溶解-水中で析出-回収-乾燥のサイクルを2回繰返し、最終的に精製ポリロタキサンを得た。添加した包接錯体をベースにした収率約68%(包接錯体14gからの収量は9.6g)であった。

【0082】

< α -CDのヒドロキシプロピル化>

上記で得られたポリロタキサン3.0gを1N NaOH水溶液40mlに溶解し、大過剰のプロピレンオキシド25gを加えた。室温で24時間攪拌した後、塩酸で中和した。この溶液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて48時間、水道水流水下で透析した。さらに、500ml精製水中で3時間の透析を2回行った。凍結乾燥を行い、得られた生成物の収量は3.1gであった。

$^1\text{H-NMR}$ 、($\text{DMSO}-d_6$ 、300MHz) δ (ppm) 1.0 (s, 1.3 H)、3.0-4.0 (m, 3.6 H)、4.4-5.1 (m, 1 H)。

【0083】

<ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンの架橋>

上記で得たヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを用いて、実施例1と同様の条件で架橋ポリロタキサンを調製した。この架橋ヒドロキシプロピル化ポリロタキサンを純水中に入れ水置換し、ハイドロゲルを得た。得られたゲルに体積の収縮又は透明性の低下は生じなかった。実施例1と同様に、透過率の測定を行ったところ、図5に示す通り、実施例1よりも高い透過率を示すことがわかった。

【実施例4】

【0084】

< α -CDのオキシメチル化>

実施例3で得られたポリロタキサン5.0gを、脱水DMSO100mlに溶解し、水素化ナトリウム1.4g (ポリロタキサン中の α -CD分子の水酸基18等量に対して14.4等量に相当)を加え、懸濁液を3時間攪拌した。ヨウ化メチル8gを加え、20時間攪拌後、反応液を精製水で200mlに希釈し、該希釈液を透析チューブ(分画分子量:12,000)にて48時間、水道水の流水下で透析した。さらに、500ml精製水中で3時間の透析を2回行い、凍結乾燥し、 α -CDのOH基の一部がOCH₃基に置換されたメチル化ポリロタキサンを得た。収量は4.3gであった。

$^1\text{H-NMR}$ 、(CDCl_3-d_6 、300MHz) δ (ppm) 3.0-4.2 (m, 9H)、4.8-5.2 (m, 1H)。

【0085】

<メチル化ポリロタキサンの架橋>

上記メチル化ポリロタキサン400mgを、0.1N NaOH水溶液2mlに溶解し、ジビニルスルホン20mgを加えた。5℃で24時間、ゲル化を行った後、純水中で水置換し、ハイドロゲルを得た。

【0086】

上記で得られた架橋メチル化ポリロタキサンは、室温では体積収縮又は透明性の低下は認められなかったが、60℃以上に加熱すると、白濁し、体積収縮が観察された。具体的には、室温(25℃)における体積は、80℃に加熱すると1/5となることが観察された。80℃から室温に戻すと、透過率及び体積共に、元の状態(室温での状態)に戻ることを確認し、体積変化及び透過率変化共に、可逆変化であることを確認した。なお、透過率は、実施例1とはほぼ同等であることがわかった。

また、上記架橋メチル化ポリロタキサンの温度に対する力学特性を熱機械的分析装置TMA/SS6100で測定した(測定試料の形状:直径5mm、高さ3.7mmの円柱状)。図6に示すように、ゲルの弾性率は、当初8kPaであったが、65℃近傍から上昇し、80℃では100kPaに達した。また、この弾性率の変化は、温度に対して可逆的に生じることがわかった。

【0087】

(比較例2)

比較例2は、実施例3において α -CDのオキシメチル化>を行わない未修飾ポリロタキサンを用いて、実施例3と同様に下記の要領で架橋ポリロタキサンを調製した。上記未修飾ポリロタキサン100mgを0.5NのNaOH水溶液1mlに溶解し、ジビニルスルホン18mgを加えた。25℃で3時間ゲル化を行った。その後、純水中で水置換すると、架橋ポリロタキサンが収縮し、同時に透明状態から白濁状態に変化した。

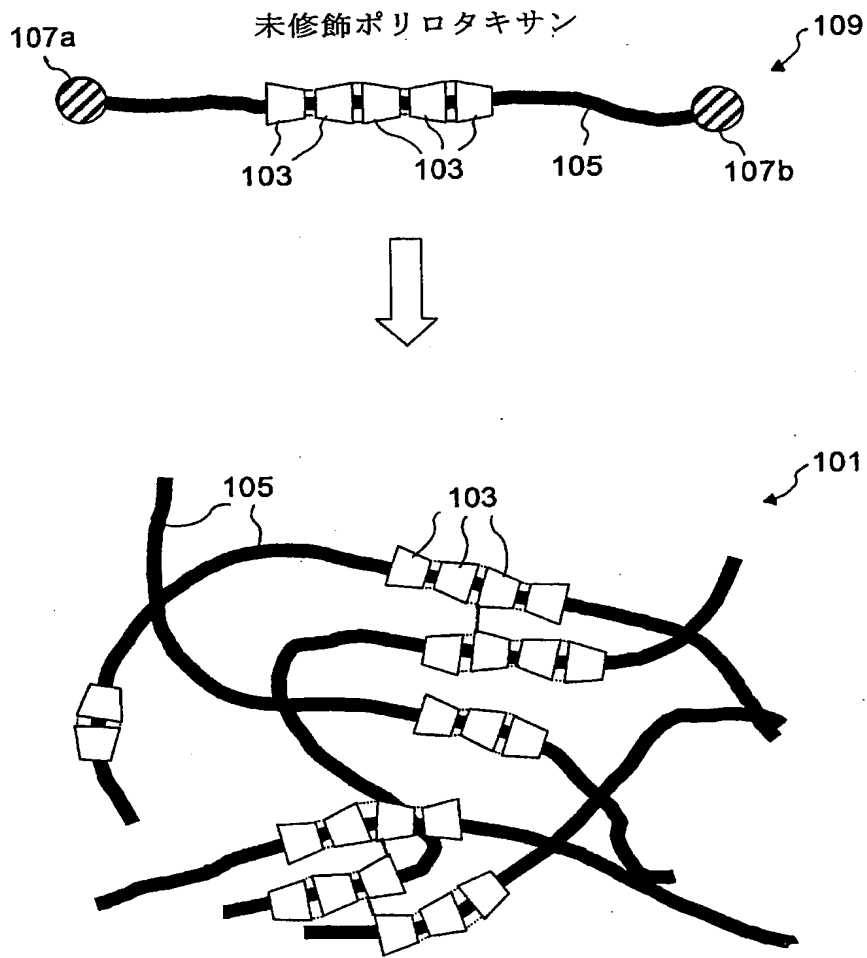
比較例2の白濁した架橋ポリロタキサンを、実施例1と同様に光学特性を測定した。その結果を図7に示す。図7から分かるように、実施例1の架橋ポリロタキサンに比較して、透明性が劣っていることが確認される。

【図面の簡単な説明】

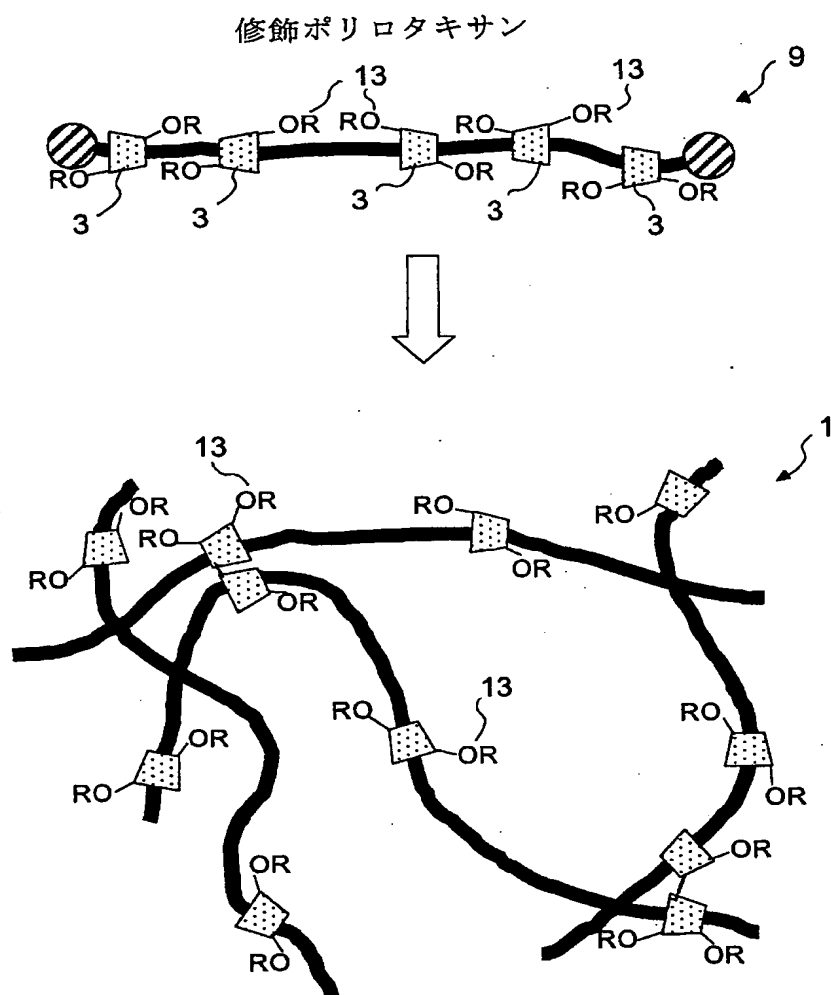
【0088】

- 【図 1】 従来の架橋ポリロタキサンを模式的に示した図である。
- 【図 2】 本発明の架橋ポリロタキサンを模式的に示した図である。
- 【図 3】 実施例 1（実線）の架橋ポリロタキサン及び比較例 1（破線）の架橋ポリロタキサンのそれぞれの透過率を示す図である。
- 【図 4】 実施例 2 の架橋ポリロタキサンの透過率を示す図である。
- 【図 5】 実施例 3 の架橋ポリロタキサンの透過率を示す図である。
- 【図 6】 実施例 4 の架橋ポリロタキサンの弾性率の温度依存性を示す図である。
- 【図 7】 比較例 2 の未修飾架橋ポリロタキサンの透過率を示す図である。

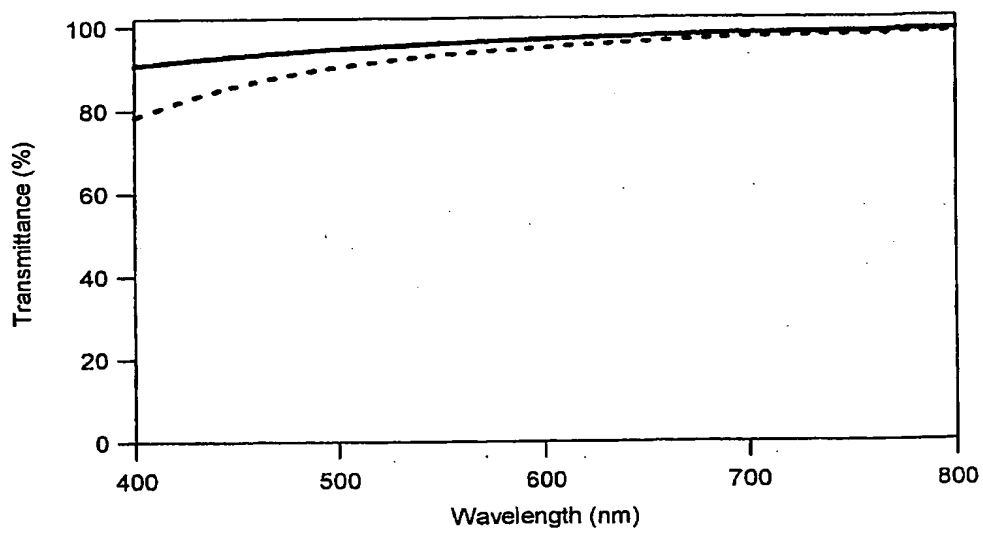
【書類名】図面
【図1】



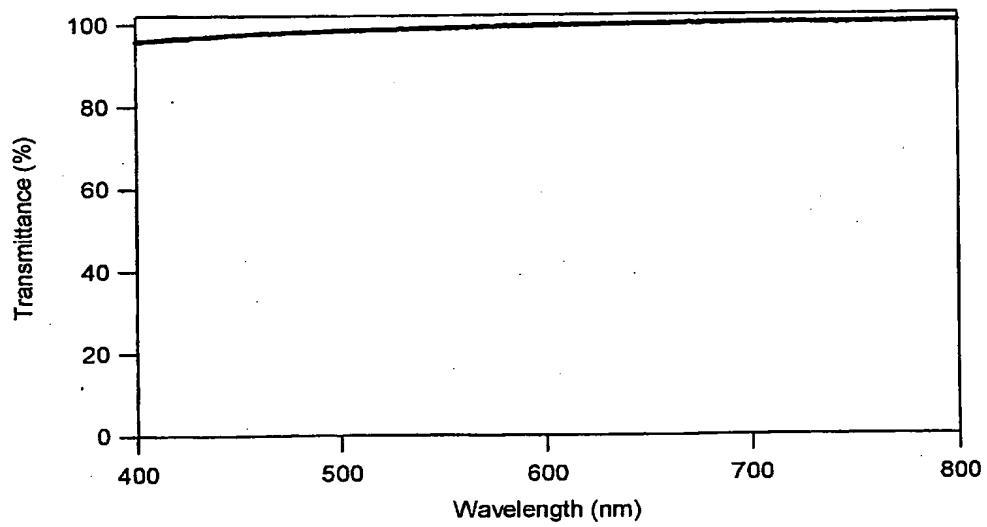
【図 2】



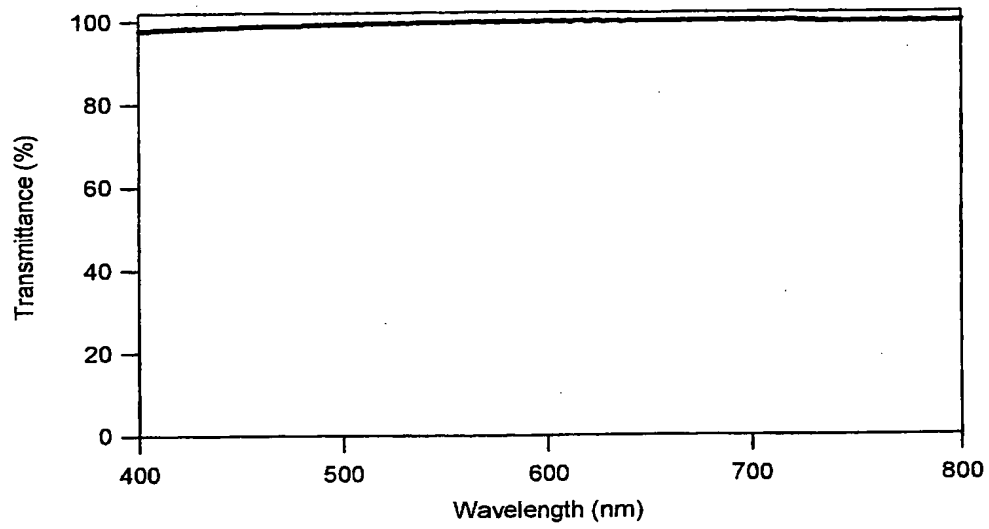
【図 3】



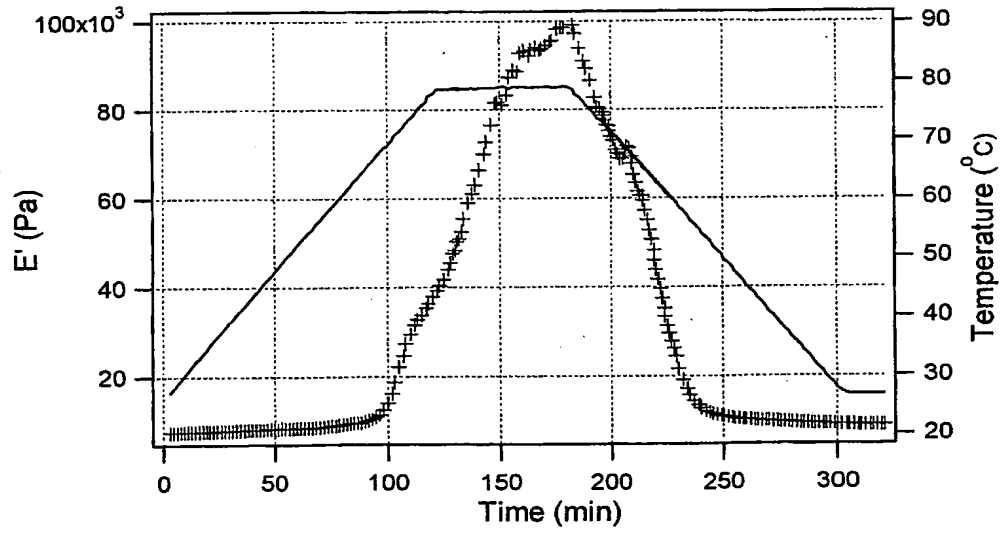
【図 4】



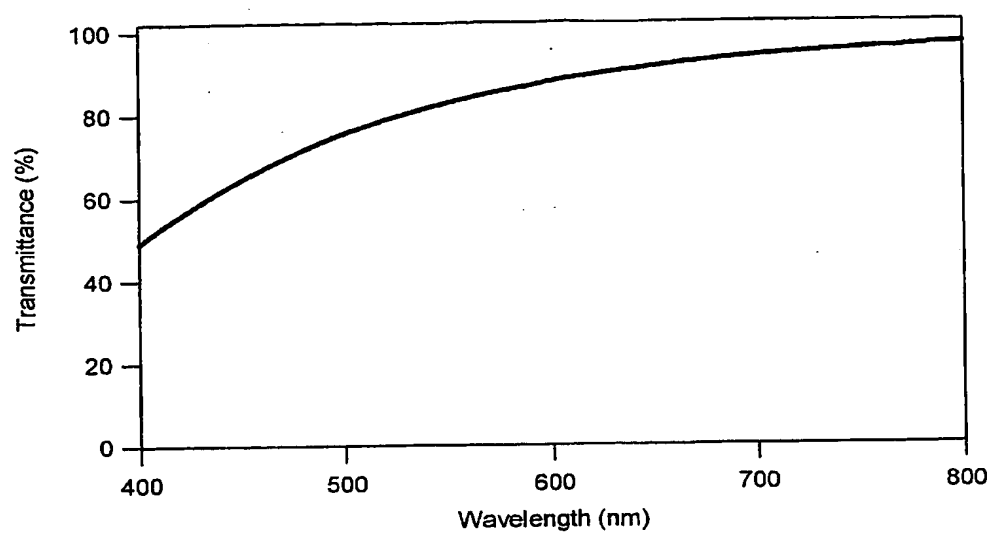
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ポリロタキサンを化学結合を介して架橋させた架橋ポリロタキサンであって、水中又は食塩水中においても優れた光学特性を有する架橋ポリロタキサン及び該架橋ポリロタキサンを有する化合物、並びにその製造方法の提供。

【解決手段】 シクロデキストリン分子の開口部に直鎖状分子が串刺し状に包接され且つ該シクロデキストリン分子が脱離しないように前記直鎖状分子の両末端に封鎖基が配置されるポリロタキサンを少なくとも2分子有し、該少なくとも2分子のポリロタキサンのシクロデキストリン分子同士が化学結合を介して結合してなる架橋ポリロタキサンであって、前記シクロデキストリン分子の水酸基（-OH）の一部が非イオン性基で置換されることを特徴とする架橋ポリロタキサンにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図2

特願 2004-003478

出願人履歴情報

識別番号

[500199826]

1. 変更年月日

2000年 4月28日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都荒川区荒川3丁目21番2号708

氏名

伊藤 耕三

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 01 July 2005 (01.07.2005)		IMPORTANT NOTIFICATION International filing date (day/month/year) 11 January 2005 (11.01.2005) Priority date (day/month/year) 08 January 2004 (08.01.2004)	
Applicant's or agent's file reference ITR04002			
International application No. PCT/JP2005/000171			
International publication date (day/month/year)			
Applicant ITO, Kohzo et al			

To:

INAMI, Minoru
Narusc, Inaba & Inami
Hanabishi Imas Hirakawacho Building 4th Floor
3-11, Hirakawacho 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo
1020093
JAPON

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
08 January 2004 (08.01.2004)	2004-003478	JP	03 March 2005 (03.03.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Akiko KOYAMA (Fax 338 7010)

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Telephone No. +41 22 338 8023

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CH0FR7VD